

DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA PARA DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA

L. A. M. RUOTOLO¹, M. I. TEJEDOR-TEJEDOR² e M. A. ANDERSON^{2,3}

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

² University of Wisconsin-Madison, Environmental Science and Technology Program

³ Instituto Madrileño de Estudios Avanzados, Unidad de Procesos Electroquímicos

E-mail para contato: pluis@ufscar.br

RESUMO – Neste trabalho estudou-se a dessalinização de água usando tecnologia de deionização capacitiva (DIC). DIC é um processo eletroquímico que opera adsorvendo íons na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo-solução através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Estudou-se o efeito do modo operacional (galvanostático, potenciostático e pulsos de potencial) sobre a remoção de NaCl de soluções aquosas. Os eletrodos de carbono utilizados foram fornecidos pela Hollingsworth & Vose e funcionavam como cátodo e ânodo em uma célula de DIC que operava em batelada com recirculação. Após o ciclo de deionização os eletrodos eram regenerados colocando-se o sistema em curto-circuito. A concentração de NaCl foi determinada a partir de medidas *on line* da condutividade da solução. O processo de eletrossorção foi avaliado em termos da cinética de dessalinização e consumo energético. Os resultados mostraram que o uso de potencial pulsante não promovia uma melhoria no processo de dessalinização quando comparado com a aplicação de um potencial constante. As melhores taxas de remoção, eficiência coulômbica e consumo energético foram obtidos utilizando-se o modo galvanostático.

1. INTRODUÇÃO

Processos que visam a deionização de águas são extremamente desejáveis atualmente para solucionar problemas como o abastecimento de água potável, tratamento de água para uso residencial e na indústria e para tratamento de efluentes industriais. Neste sentido, a deionização capacitiva surgiu como uma alternativa tecnológica bastante atrativa, pois utiliza os conceitos de capacitância da dupla camada elétrica para a eletrossorção de cátions e ânions. Além disso, durante o ciclo de regeneração, há ainda a possibilidade de recuperação de parte da energia armazenada durante o ciclo de adsorção. Todas estas características tornam o processo de deionização capacitiva bastante competitivo em termos energéticos e de custos de capital com tecnologias já estabelecidas e utilizadas industrialmente, como a osmose reversa e a destilação. No entanto, alguns desafios devem ser superados para que o processo DIC possa ser efetivamente implantado, sendo um deles a cinética e a capacidade de remoção do processo em função das variáveis operacionais.

1.1. Dessalinização de águas salobras

O aumento do crescimento populacional nos últimos séculos, aliado ao crescimento tecnológico e científico tem sido responsável pelo aumento das atividades agrícolas e industriais e, conseqüentemente, pelo consumo cada vez maior dos recursos naturais e energéticos. Em todo o mundo as indústrias consomem cerca de 20% da água captada, sendo o restante 69% para agricultura e 8% para o consumo doméstico. Essa larga utilização na indústria revela a importância desse recurso natural como fator de produção de bens.

Por outro lado, um dos maiores desafios do mundo moderno envolve o tratamento, manutenção e conservação dos recursos aquáticos. Energia e meio ambiente têm recentemente recebido muita atenção, sendo que a água tem sido declarada como “petróleo do século” pela *Fortune Magazine* em 2000 (Leonard *et al.*, 2009). Várias aplicações na área de tratamento de água podem ser citadas, entre elas destaca-se a dessalinização de águas salobras.

Embora o Brasil possua o maior reservatório de água doce no planeta, com 8% das reservas mundiais e 18% da água superficial, esta água não está igualmente distribuída no território brasileiro, sendo que 80% deste recurso está concentrado na região amazônica, onde vive apenas 8% da população brasileira. Por outro lado, a região nordeste concentra 27% da população e tem acesso a somente 3,3% da água disponível. Portanto, o fornecimento de água potável para a população do nordeste brasileiro é atualmente um dos problemas mais desafiadores para ajudar esta região a se tornar economicamente e socialmente desenvolvida.

O nordeste brasileiro é caracterizado pelo clima semiárido em que altas temperaturas, elevados índices de evaporação e baixos índices pluviométricos tornam a água muito escassa. De acordo com o Instituto Nacional Semiárido, o semiárido brasileiro cobre uma área de aproximadamente 980.133 km², o que corresponde a 63% e 12% do território nordestino e brasileiro, respectivamente. Aproximadamente 22,5 milhões de pessoas (11,8% da população brasileira) vive no semiárido, o qual demonstra o menor IDH (Índice de Desenvolvimento Humano) brasileiro. Apesar da indisponibilidade de água superficial na região semiárida, de acordo com a Associação Brasileira de Água Subterrânea - ABAS, pelo menos 19,5 bilhões de m³ de água por ano a água poderiam ser extraídos do subsolo sem qualquer risco de exaustão (Soares *et al.*, 2006). Entretanto, o uso desta água é limitado pela sua alta concentração de sais. Uma grande parte do território semiárido (788.000 m²) é composta por rochas cristalinas cujo contato prolongado com a água tornou-a salobra. Além de a água ser indispensável para vida, ela também é necessária para o desenvolvimento econômico e sua escassez está associada à miséria no semiárido. Portanto, a dessalinização da água salobra do subsolo além de prover água potável para ao consumo humano, também tem o papel de alavancar o desenvolvimento econômico da região.

Neste contexto, o governo brasileiro vem encorajando o uso de métodos de dessalinização para a produção de água potável. Em 2004, de acordo com a Associação dos Geógrafos Brasileiros - AGB, existiam mais de 3000 sistemas de dessalinização instalados na região semiárida brasileira. Infelizmente, a maior parte deles não está funcionando adequadamente devido à falta de manutenção ou devido ao mau uso. O método predominante utilizado para a dessalinização no nordeste brasileiro é a osmose reversa (OR), a qual possui desvantagens como a calcificação e incrustação, alto consumo de energia devido ao uso de bombas de alta pressão bem como a dificuldade de operação e manutenção. Outros processos

comumente utilizados para dessalinização são a destilação flash de múltiplos efeitos (DFM) e a eletrodialise (EDI), os quais se caracterizam pelo elevado consumo de energia devido à necessidade de elevadas voltagens (EDI) e de grandes quantidades de calor (DFM). No caso da OR e da EDI, além do elevado consumo de energia elétrica, há também a necessidade de utilização de membranas que elevam o custo de capital e estão sujeitas a incrustação (*fouling*).

Diante deste cenário, novas tecnologias vêm sendo estudadas e desenvolvidas para diminuir o consumo energético e garantir um processo de fácil manutenção e operação. Assim surgiu a “deionização capacitiva” (DIC), mais conhecida pela sua sigla em inglês *CDI* (*capacitive deionization*). O processo DIC é bastante parecido com seu parente mais próxima, a EDI, pois os dois baseiam-se na aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos. Porém, enquanto na EDI ocorrem processos faradáicos no cátodo e no ânodo, induzindo então os íons de carga contrária para compartimentos separados por membranas catiônicas e aniônicas, no processo DIC a voltagem aplicada é menor, ou seja, o custo energético diminui, e a necessidade de membranas é eliminada, ou seja, diminuindo drasticamente o custo do equipamento.

1.2. Deionização capacitiva

O processo de deionização capacitiva, muitas vezes chamado de eletrossorção, opera aplicando-se uma diferença de voltagem, induzindo assim as espécies eletricamente carregadas (íons), para os eletrodos com cargas opostas, porém sem a utilização de membranas e não envolvendo, portanto, pressões elevadas (Figura 1(a)). Assim sendo a DIC tem a possibilidade de competir diretamente com a OR, a EDI e a DFM como um método para produção de água deionizada a um custo reduzido, com condições operacionais simples.

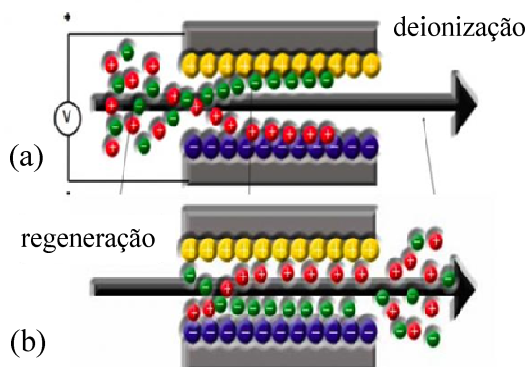


Figura 1 - Representação esquemática do processo DC em que cátions são seqüestrados no eletrodo negativo e ânions são seqüestrados no eletrodo positivo durante o processo de eletrossorção. Durante a regeneração, cátions e ânions são dessorvidos e liberados na solução.

A DIC é um processo eletroquímico que opera adsorvendo íons na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrolito através da aplicação de uma diferença de potencial. Após a deionização os eletrodos podem ser regenerados para outro ciclo de adsorção apenas deixando o sistema em condições de circuito aberto ou então revertendo o potencial aplicado (Figura 1(b)). A regeneração sob condição de circuito aberto pode ser muito lenta, enquanto na aplicação de um potencial reverso, deve-se estar atento para que não ocorra a eletrossorção dos

íons liberados do eletrodo de carga contrária, o que muitas vezes é feito usando membranas (Anderson *et al.*, 2010).

Apesar de todas as vantagens apresentadas, a DC vinha sendo pouco estudada até 2009, conforme pode ser observado na Figura 2, porém a partir de 2010, com o estabelecimento de novos grupos de pesquisa na área, o número de publicações vem aumentando progressivamente. Esse cenário pode ser compreendido pelo fato de que, apesar das inúmeras vantagens citadas, o processo ainda era muito dependente do desenvolvimento de materiais capazes de armazenar grandes quantidades de íons, no entanto, com o desenvolvimento de novos eletrodos a pesquisa em DIC deu um grande salto.

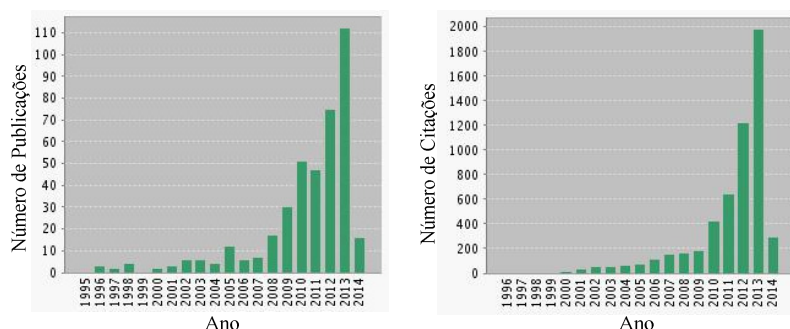


Figura 2 - Número de publicações e número de citações em deionização capacitiva. Fonte: *Web of Science* (consulta em 27/03/2014).

A escolha do material de eletrodo é um dos principais, senão o principal fator que afeta o rendimento do processo DIC. Um material adequado deve ter as seguintes propriedades: elevada área superficial específica disponível para eletrossorção; 2) condutividade elétrica; 3) rápida resposta de toda a superfície aos ciclos de eletrossorção/eletrodessorção; 4) estabilidade química e eletroquímica em uma ampla faixa de valores de pH e ser tolerante a frequentes mudanças de voltagem; 5) fácil conformação de acordo com as necessidades do projeto e 6) baixa propensão a incrustações. Levando em consideração todos esses aspectos, principalmente o primeiro, materiais de carbono têm sido utilizados em processos de eletrossorção (Oren, 2008). Dentre as várias formas de carbono que vêm sendo utilizadas, pode-se destacar o carvão ativo, tecidos de carbono, feltro de carbono, *carbon black*, nanotubos de carbono e aerogéis de carbono (Frackowiak e Béguin, 2001).

Neste trabalho utilizou-se um tecido de carbono de baixo custo para a dessalinização de uma solução salobra preparada em laboratório. Com o objetivo de aumentar a cinética e a capacidade de eletrossorção, foram estudados diferentes modos de operação de uma célula DIC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de dessalinização foram realizados na célula DIC mostrada esquematicamente na Figura 3(a), onde podem ser identificados os principais componentes que a compõe. A célula é composta por um corpo de acrílico onde são acondicionados dois pares de tecido de carbono fabricados pela Hollingsworth & Vose (HW), que são separados

entre si por uma tela de plástico (separador), que além de evitar o curto circuito do sistema permite a passagem da solução salina pela célula.

O tecido de carbono HW é mostrado com detalhes na imagem de microscopia eletrônica de varredura da Figura 3(b), em que se observa sua morfologia fibrosa. Esse material se mostra adequado para uso em eletrossorção devido a sua elevada área superficial específica (BET) de 1466 m²/g.

A Figura 3(c) mostra uma foto da célula DIC aberta em que é possível observar na placa de acrílico à direita o orifício de saída do eletrólito da célula. Na placa da esquerda é possível observar o separador (tela branca), a borracha de vedação e os eletrodos HW. As dimensões do eletrodo HW eram de 4,3 cm x 6,2 cm.

O sistema completo é mostrado na Figura (d) e é composto por uma bomba peristáltica, para circulação da solução salina pela célula, de um potenciostato, para controle do potencial ou da corrente, um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um reservatório de eletrólito, um condutivímetro e um multímetro, para medida do potencial ou da corrente. A concentração de sal era determinada através da medida da condutividade da solução.

O sistema operava como mostrado na Figura 3(e), ou seja, em batelada com recirculação. O eletrólito era bombeado do reservatório (o Erlenmeyer mostrado na figura) para a célula DIC onde ocorria o processo de eletrossorção. Deixando a célula o eletrólito passava pelo condutivímetro, onde a condutividade da solução era registrada *on line* a cada 10 s e depois retornava então ao reservatório. Utilizou-se nos experimentos de eletrossorção um volume de 30 mL de uma solução com 350 mg/L de NaCl.

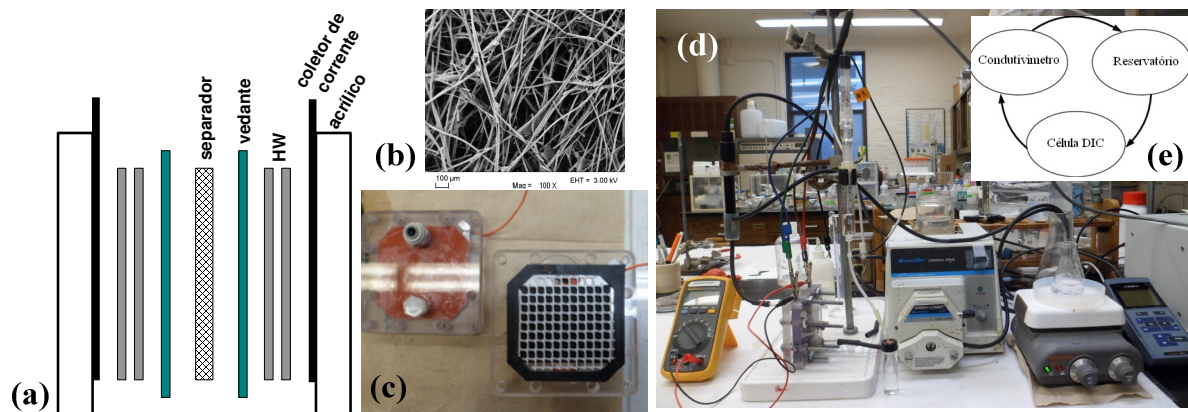


Figura 3 - (a) Representação esquemática da célula DIC; (b) imagem MEV do tecido de carbono HW; (c) foto da célula DIC aberta; (d) sistema experimental e (e) representação esquemático do sistema de eletrossorção em batelada com recirculação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados experimentos de eletrossorção utilizando potencial pulsante pois se acreditava que seria possível melhorar a difusão e a adsorção no interior dos poros do

material, conforme ilustrado na Figura 4, para a adsorção de cátions. Foram realizados diversos experimentos variando-se o valor do potencial de pulso negativo e positivo, assim como o tempo em que cada potencial permanecia constante. Os resultados obtidos com potencial pulsante (PP) foram comparados com aqueles obtidos aplicando-se um potencial constante (PC) e os resultados são mostrados na Figura 4(b).

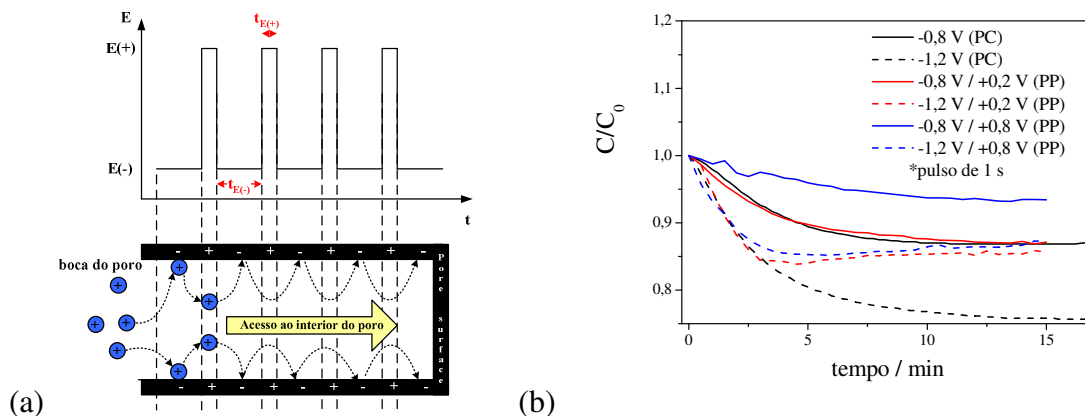


Figura 4 – (a) Representação esquemática da modelo assumido para a eletrossorção no interior do poro durante o processo em potencial pulsante; (b) Concentração normalizada de NaCl em função do tempo para os modos de operação a potencial constante e pulsante.

A Figura 4(b) mostra que se pulsando o potencial desde -0,8 V para valores menos positivos (+0,2 V) o resultado em termos de eletrossorção é similar àquele observado aplicando-se um potencial constante de -0,8 V, porém quando o pulso de potencial é de +0,8 V, os resultados em termos de eletrossorção são bastante inferiores. No caso em que o potencial é pulsado de -1,2 V para +0,2 V ou +0,8 V, os resultados de eletrossorção são bastante inferiores àqueles obtidos aplicando-se um potencial constante de -1,2 V. Estes resultados mostram que a hipótese representada na Figura 4 não é válida e que o modo de operação com pulsos de potencial não leva a resultados melhores que aqueles obtidos em condições potenciostáticas.

A Figura 5 mostra uma comparação do processo de remoção de NaCl aplicando-se corrente e potencial constantes. Os valores de corrente aplicados foram estipulados com base nas correntes iniciais observadas aplicando-se os potenciais de -0,6 V e -0,8 V (vide Figura 6(b)). Como se pode observar, a aplicação de uma corrente constante leva a uma maior remoção de NaCl quando a mesma carga é aplicada, ou seja, há uma maior eficiência coulômbica no processo conduzido a corrente constante. Por exemplo, considerando-se o tempo necessário para remover 10% de NaCl da solução, foram necessários aproximadamente 9,6 C, 5,7 C e 4,4 C aplicando-se -0,8 V, 20 mA e 25 mA, respectivamente. Além disso, quando se utiliza o modo galvanostático, há também uma melhoria em termos cinéticos uma vez que a remoção de 10% de NaCl ocorreu em 8 min, 4,7 min e 2,9 min aplicando-se -0,8 V, 20 mA e 25 mA, respectivamente.

Apesar dos excelentes resultados obtidos utilizando-se o modo galvanostático, o potencial de célula aumenta com o decorrer do processo quando se aplica uma corrente constante. Neste sentido, visando fazer uma comparação mais efetiva entre os dois modos de operação, calculou-se então o consumo energético específico para cada situação. O consumo

energético específico (CEE) foi calculado considerando-se a energia utilizada para a eletrossorção de uma determinada massa de NaCl. Os resultados de CEE em função da concentração normalizada de sal na solução é mostrado na Figura 6(a). Como esperado, à medida que a concentração diminui e o eletrodo vai saturando, o CEE aumenta, porém é interessante notar que mais uma vez o modo galvanostático, aplicando-se principalmente uma corrente de 25 mA apresentou melhores resultados que o modo potenciostático, apresentando valores menores de CEE.

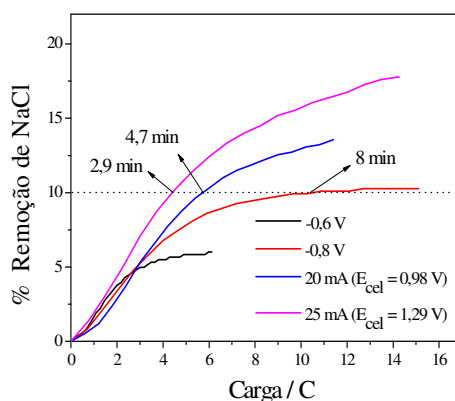


Figura 5 – Porcentagem de remoção em função da carga elétrica aplicada para os modos de operação galvanostático e potenciostático.

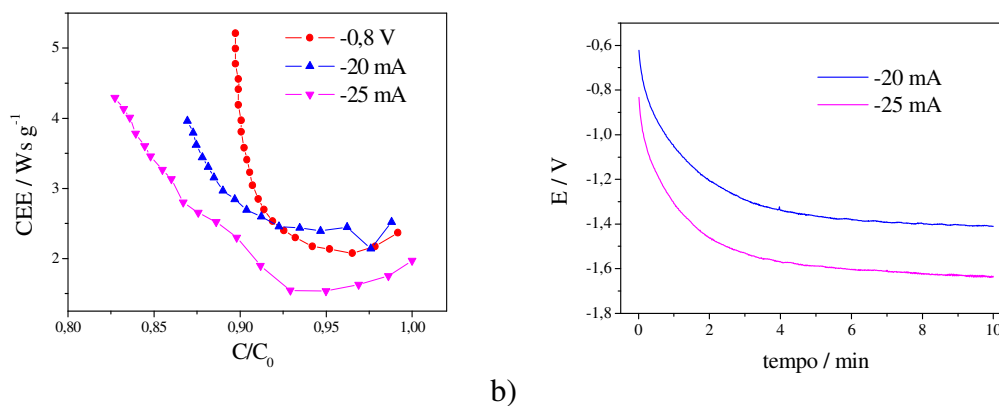


Figura 6 – (a) Consumo energético específico em função da concentração normalizada de NaCl para os modos de operação potenciostático e galvanostático; (b) Potencial de eletrodo em função do tempo de eletrossorção para o modo galvanostático.

Finalmente, outro aspecto que deve ser observado quando se utiliza o modo galvanostático diz respeito à ocorrência de reações faradáicas que seriam decorrentes de um aumento do potencial de eletrodo a valores superiores aos potenciais das reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e hidrogênio (RDH). A Figura 6(b) mostra a evolução do potencial catódico ao longo do processo de eletrossorção conduzido em condições de corrente constante. Como esperado, o potencial torna-se mais negativo à medida que os íons são removidos da solução e atingem valores bastante catódicos em que a RDO está presente. Portanto, para que o modo galvanostático possa ser efetivamente aplicado, deve-se estabelecer um “potencial de corte” em que o processo de eletrossorção deve ser interrompido e então dar-se início ao processo de regeneração. Esse “potencial de corte” corresponde justamente

àquele em que a RDO e RDH têm início.

No caso da RDO, o potencial de corte seria de aproximadamente de -1,5 V, ou seja, o processo deveria ser interrompido então após 2,4 min aplicando-se a corrente de 25 mA, ou seja, após a aplicação de 3,6 C. Nesta condição, observando-se a Figura 6, haveria uma remoção de 8,5% de NaCl e o CEE médio seria de 1,7 Ws g⁻¹. Apesar da limitação em termos de remoção quando comparada com as condições de -0,8 V ou 20 mA, a aplicação de 25 mA causa um grande aumento da cinética de remoção, o que levaria a um maior número de ciclos de sorção/dessorção e em termos de CEE, a aplicação de 25 mA ainda seria vantajosa.

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões do trabalho foram:

- ✓ O uso de pulsos de potencial não levou a nenhuma melhoria no processo de eletrossorção;
- ✓ O modo de operação galvanostático mostrou melhores resultados em termos de remoção de NaCl e de consumo energético específico quando comparado ao modo potenciostático;
- ✓ Quando se utiliza o modo galvanostático o processo de eletrossorção deve ser interrompido quando se atinge determinado potencial em que as reações faradáicas de desprendimento de oxigênio e hidrogênio ocorreriam.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson M. A., CUDERO A. L., PALMA J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 3845-3856, 2010.
- FRACKOWIAK E., BÉGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, v. 39, p. 937-950, 2001.
- LEONARD K. C., SUYAMA W., ANDERSON M. A. Improvement of electrochemical capacitor electrodes using SiO₂ nanoparticles. *Electrochim. Acta*, v. 56, p. 10137-10144, 2011.
- OREN Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review). *Desalination*, v. 228, p. 10-29, 2008.
- SOARES T. M., SILVA I. J. O., DUARTE S. N., SILVA E. F. F. Destinação de águas residuárias provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. *Rev. Bras. Eng. Agr. Amb.*, v. 10, p. 730-737, 2006.